

Attorney Docket: 3007/49615  
PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: KIYOTAKA MIURA ET AL.

Serial No.: 09/771,940

Filed: JANUARY 30, 2001

Title: THREE-DIMENSIONAL OPTICAL MEMORY MEDIUM  
AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

**Box Missing Parts**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

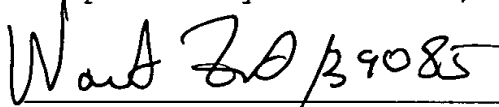
Sir:

The benefit of the filing date of prior foreign application No. 2000-022315, filed in Japan on January 31, 2000, is hereby requested and the right of priority under 35 U.S.C. §119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of the original foreign application.

Respectfully submitted,

June 5, 2001



J. D. Evans

to Registration No. 26,269

CROWELL & MORING, LLP  
P.O. Box 14300  
Washington, DC 20044-4300  
Telephone No.: (202) 628-8800  
Facsimile No.: (202) 628-8844

JDE/ajf



日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 1月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-022315

出 願 人

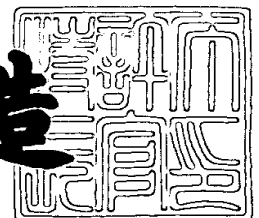
Applicant (s):

セントラル硝子株式会社

2000年10月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3088987

【書類名】 特許願

【整理番号】 00S931

【提出日】 平成12年 1月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 7/00

B41M 5/00

G11C 13/00

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子  
株式会社化学研究所内

【氏名】 三浦 清貴

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子  
株式会社化学研究所内

【氏名】 藤原 誠司

【特許出願人】

【識別番号】 000002200

【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013837

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 0 - 0 2 2 3 1 5

【包括委任状番号】 9607477

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 三次元光メモリー媒体及びその記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 発光イオン含有固体媒体を基体とし、基体内部へパルスレーザーを集光照射することにより、発光イオンの価数が局所的に変化した領域が基体内部に存在していることを特徴とする三次元光メモリー媒体。

【請求項 2】 発光イオンの励起により、パルスレーザー照射領域及び／又はその周辺の発光波長及び／又は発光強度が異なる領域が形成されていることを特徴とする請求項 1 記載の光メモリー媒体。

【請求項 3】 発光イオンが、希土類イオンであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の三次元光メモリー媒体。

【請求項 4】 パルスレーザー照射により希土類イオンを還元することを特徴とする請求項 1 ～請求項 3 の何れかに記載の三次元光メモリー媒体。

【請求項 5】 希土類イオン含有固体媒体が、A 1 を含有する無機ガラスであることを特徴とする請求項 1 ～請求項 4 の何れかに記載の三次元光メモリー媒体。

【請求項 6】 希土類が、C e、P r、S m、E u、T b、T m、Y b から選ばれた 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする請求項 3 記載の三次元光メモリー媒体。

【請求項 7】 局所的に周囲の発光イオンとは価数が異なるスポットが存在する層を、1 層又は 2 層以上形成させるために発光イオン含有固体媒体を三次元走査しながら発光イオン含有固体媒体中にパルスレーザーを集光照射することを特徴とする三次元光メモリーの記録方法。

【請求項 8】 パルスレーザーの波長が、発光イオン含有固体媒体の吸収波長と一致しないことを特徴とする請求項 7 記載の三次元光メモリーの記録方法。

【請求項 9】 発光イオンが、希土類イオンであることを特徴とする請求項 7 又は請求項 8 記載の三次元光メモリーの記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、希土類イオン等の発光イオンの価数が局所的に変化した領域を発光イオン含有固体媒体に形成させることにより、発光イオンの発光波長や発光強度を周囲の発光イオンに対して変化させることで、情報の記録を行う三次元光メモリー媒体及びその記録方法に関するものである。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

近年、光メモリー素子は、大容量化の必要性が高まり盛んに研究開発が進められている。大容量化の方向としては、書き込み用のレーザー光の波長を短波長化することにより記録密度を高め大容量化する方法が検討されているが、波長が短くなるに従い、光学材料は吸収が大きくなることから、短波長化は、現在の 7 8 0 n m の半分程度が限界であり、その波長での回折限界によりビットサイズが制限されることから記録密度は、4 倍程度が上限と考えられる。

## 【 0 0 0 3 】

そこで、記録領域の縮小による相対的な記録密度の増大に替え、記録の空間的次元を二次元から三次元に増加させることにより、より大容量化することが検討されている。この系統に属するものとしては、光照射により透過率が変化するフォトクロミック材料を用いて三次元的に情報記録を行う方法、フォトリフラクティブ結晶を用いて三次元的に屈折率変化を起こす方法等がある。しかしながら、フォトクロミック材料を用いる方法では、有機材料でフォトクロミック材料が熱や光による劣化変質を起こし易い。また、記録状態が経時変化を起こしたり、感度が高過ぎ、読出し光によっても光反応が進行し、記録状態が変化してしまう欠点がある。他方、フォトリフラクティブ結晶を用いる方法では、フォトリフラクティブ結晶に光学的異方性があるため、記録する際に結晶の軸方向によって記録状態が異なってしまう。

## 【 0 0 0 4 】

また、読出し、書込みに用いる光の波長を多重化させることによりスポット当りの記録密度を上昇させ、大容量化を図る研究も進められている。この系統に属するものとしては、光化学ホールバーニング ( P H B ) がある。光化学ホールバーニングでは、ガラス、ポリマー、イオン結晶、金属酸化物結晶等の透明な固体

媒体に有機色素、希土類金属イオン等を活性中心として分散させた系において、活性中心による光吸収スペクトルの幅が媒体の持つ不均一性によって本来持っている幅（均一幅）より広がっていることを利用している。すなわち、不均一幅内の特定の波長に線幅の狭いレーザー光を照射すると、照射された波長の吸収が飽和し、吸収スペクトルに穴が開いた状態になる。この方法によるとき、原理的には1スポットあたり $10^3$ 以上の多重度が可能で、記録密度としては $1\text{ cm}^2$ 当り $10^{11}$ ビットまで増大できるといわれている。

## 【0005】

しかし、大半のPHB現象が、 $-200^\circ\text{C}$ 以下の極低温でしか観測されず、室温では動作しないことが問題である。近年、室温でもPHB現象が観測されるようになってきている（K. Hirao等, J. Lumi., 55, 217 (1993)）が、多重度が低く生成効率が悪い等の問題が残されている。このような問題を解決する新規な三次元光メモリーガラスが、特開平8-220688号公報で紹介されている。この三次元光メモリーガラスは、熱や光に対して安定で光学的異方性がない。ガラスマトリックスを三次元的に走査しながら、ガラスマトリックス中にパルスレーザーを集光照射するとき、光誘起屈折率変化が微小スポットで生じ、空間的な屈折率分布として情報が記録される。この手法によって、熱や光に対して安定で、耐候性に優れ、長期間安定した情報の記録が可能となり、光ディスクの記録容量の増大化が可能となる。

## 【0006】

また、微粒子分散媒体内部へのパルスレーザー光の集光照射により微粒子分散状態が局部的に変化した単数又は複数のスポットを形成することにより、スポット領域の吸収係数の変化を利用する光メモリーガラスが、特開平11-232706号公報で報告されている。

## 【0007】

また、特開平8-220688号公報及び特開平11-232706号公報の三次元光メモリーは、信号を反射率や透過率として検出することを特徴としている。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、特開平 8-220688 号公報で紹介されている光メモリーガラスの場合、パルスレーザー光の集光照射によって屈折率変化を誘起するに止まり、照射される材料自体は同一である。そのため、屈折率変化が起きた部分と屈折率変化が起きていない部分との間に大きな組成変化があるわけではなく、誘起される屈折率変化量をそれほど大きくできなかった。そして、透過率又は反射率の変化を屈折率変化だけによって起こされる透過率又は反射率の変化をメモリーに利用していることから、小さな屈折率変化のため、記録の読込におけるコントラスト ( $S/N$ ) を大きくできない。

## 【0009】

特開平 11-232706 号公報で紹介されている光メモリーガラスの場合、微粒子の数、微粒子のサイズ、微粒子の形態等の変化による吸収係数の減少を利用し反射率或いは透過率を信号として読みとることから、読み取りに微粒子分散媒質の吸収波長域の光を使用する必要があり、記録層の増加に伴い読込コントラスト ( $S/N$ ) が悪くなると共に、周囲の吸収係数が記録領域の吸収係数より大きいことから記録層間での信号分離が悪くなる問題点がある。

## 【0010】

本発明はこのような問題を解決すべく、希土類イオン等の発光イオンを含有した固体媒体にパルスレーザーを集光照射し、発光イオンの価数が局所的に変化した領域を発光イオン含有固体媒質に形成させることにより、発光イオンの発光波長や発光強度を周囲の発光イオンに対して変化させることにより、三次元的な読込精度が高い三次元メモリー媒体及びその記録方法を提供することを目的とする。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、その目的を達成するため、発光イオン含有固体媒体を基体とし、基体内部へパルスレーザーを集光照射することにより、発光イオンの価数が局所的に変化した領域を基体内部に形成させることを特徴とする。

## 【0012】



すなわち本発明は、発光イオンを含有した固体媒体に、記録用パルスレーザーの集光焦点位置に対して発光イオン含有固体媒体を三次元的に相対移動させながら、任意の場所にパルスレーザーを照射することで、局所的に周囲の発光イオンとは価数が異なるスポットを形成し、発光イオンの発光波長や発光強度を周囲の発光イオンに対して変化させることにより、情報の記録や読込が可能な三次元光メモリー媒体及びその記録方法を提供するものである。

## 【 0 0 1 3 】

本発明で用いられる発光イオンは、希土類イオンが使用され、希土類元素としては、Ce、Pr、Sm、Eu、Tb、Tm、Ybが好ましい。また、発光イオンとして遷移金属イオンを使用しても良い。

## 【 0 0 1 4 】

発光イオンを含有させる固体媒体としては、特に限定されないが、無機ガラス材料または結晶材料が好ましい。さらに、該材料に酸化物、ハロゲン化物、またはカルコゲナイドを1種以上含むものがより好ましい。また、Alを含有させることで価数変化の閾値を低くすることができる。例えば、無機ガラス材料では、酸化物ガラスに比べフッ化物ガラス等のハロゲン化物ガラスが記録閾値が低くなる。パルスレーザー照射による希土類イオンの価数変化は、含有させる固体媒体との組合せにより、酸化と還元を制御することができるが、フッ化アルミニウムを主成分とするフッ化物ガラスに三価のSmイオンを含有させた材料の還元が、低閾値かつ高効率で起こり、記録領域と他の領域との発光波長も明確に異なることから高い読込コントラストを有する三次元光メモリー媒体として好ましい。

## 【 0 0 1 5 】

価数変化に使用するパルスレーザー光は、発光イオン含有固体媒体の吸収波長域と一致しないことが好ましいが、記録領域における透過率が30%以上であれば、層状に三次元的な記録が可能である。

## 【 0 0 1 6 】

また集光領域におけるパルスレーザーのピークパワー密度は、パルス幅とパルスエネルギーにより一義的に決まる。パルスレーザーのピークパワーは、1パルス当りの出力エネルギー(J)をパルス幅(秒)で割った値としてワット(W)

で表される。ピークパワー密度は、単位面積 ( $\text{cm}^2$ ) 当りのピークパワーであり、 $\text{W}/\text{cm}^2$  で表される。集光点におけるパルスレーザー光のピークパワー密度は、 $10^8 \sim 10^{17} \text{W}/\text{cm}^2$  の範囲にあることが望ましい。 $10^8 \text{W}/\text{cm}^2$  未満のピークパワー密度では、集光部分で発光イオンの価数が十分に変化しない。逆に  $10^{17} \text{W}/\text{cm}^2$  を超えるピークパワー密度では、集光点以外の部分でも屈折率変化及び微粒子分散状態が変化し、目標とする変化が得られにくくなる。また、過度に大きなエネルギー量のレーザー光は、実用的にも困難である。同じピークパワー密度のレーザー光で照射するときパルス幅は狭いほど単位体積当たりの価数変化発光イオン量は多くなる。また、書き込み領域も小さくなり、高密度での書き込みができる  $10^{-10}$  秒以下のパルス幅をもつパルスレーザー光が好ましい。パルス幅が広すぎるレーザー光では、発光イオンの価数変化に非常に大きなパルスエネルギーをもつレーザー光の照射が必要になり、発光イオン含有媒体を破壊する虞れがある。

【0017】

## 【作用】

希土類イオン等の発光イオンを含有した固体媒体にパルスレーザー光を集光照射すると、最も高電場となる集光点近傍において発光イオンの価数が変化する。その部分の発光イオンの発光波長、発光強度や吸収波長、吸収係数は、レーザーの未照射領域と異なる。そこで、読出しに価数変化した発光イオンのみを選択的に励起する波長のレーザー光を使用することで、価数変化させた領域のみを選択的に発光させることが可能となり、信号を発光として検出することができる。反射率や透過率は強度比を信号として検出するのに対し、発光を信号として検出する場合は特定波長の発光の有無を信号として読み取ることが可能であり、強度比を読み取る場合と比較して読出しのコントラスト ( $S/N$ ) が向上する。

【0018】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【0019】

## 実施例 1

図 1 に本発明の三次元光メモリーガラス素子の記録方法の一例を示す。記録用パルスレーザー光 1 には、アルゴンレーザー励起の  $Ti$  : サファイアレーザーから発振されたパルス幅 150 フェムト秒、繰返し周期 100 Hz、波長 800 nm の光を使用した。このパルスレーザを対物レンズ 3 ( $NA=0.9$ 、 $\times 100$ ) を用いて、600 nm 程度のスポットに集光し、 $15 \times 15 \times 3$  mm のサンプル 4 (mol % にて、 $35AlF_3-13YF_3-10MgF_2-20CaF_2-10SrF_2-10BaF_2-2SmF_3$  組成のフッ化物ガラス) 内部に焦点が位置する状態で照射したところ、焦点付近に直径: 600 nm 程度の微小領域において着色が確認された。この着色領域に波長 514 nm の光を集光照射し、照射領域の発光スペクトルを測定した結果、二価の  $Sm$  イオンの発光スペクトルと一致した。一方、同様にしてパルスレーザー未照射領域から得られた発光スペクトルは、三価の  $Sm$  イオンのものと一致した。この結果からパルスレーザー照射により集光点近傍の  $Sm$  の価数が三価から二価に還元されていることを確認した。

## 【 0 0 2 0 】

次に、XYZ 方向に走査可能な電動ステージ 5 にサンプルをセットし、Z 軸 (光軸) 方向を固定した状態で、XY 方向に走査しながら集光領域でのピークエネルギー密度  $10^{11} W/cm^2$  でパルスレーザーをオン・オフを繰り返しながら集光照射することにより、XY 平面上に  $Sm$  の価数が変化した微小スポットを記録した。その後、Z 軸方向に電動ステージを  $3 \mu m$  移動させ、同様に XY 方向に書き込みを行った。その結果、 $3 \mu m$  の層間隔で、三次元的に  $Sm$  の価数が変化した微小スポットが記録された。更に、スポット領域に沿って、514 nm の光を集光照射しながら XYZ 方向にそれぞれ走査させ、670~740 nm の光のみを透過するフィルターを通して発光を観測したところ、パルスレーザーを照射したスポット領域からのみ発光を検出することができ、X, Y, Z 方向に三次元的に情報が記録できることを確認した。

## 【 0 0 2 1 】

## 実施例 2

サンプルとして mol % 表示にて、 $20Al_2O_3-65B_2O_3-10Na_2O$

- 5  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  のガラスを使用する以外は図 1 と同様な装置を使用し、実施例 1 と同様に電動ステージを X Y Z 方向に走査することによりガラスマトリックス中への三次元書き込みを試みた。但し、Z 軸（光軸）方向への移動距離は  $5\ \mu\text{m}$  で、パルスレーザー光には、アルゴンレーザー励起の  $\text{Ti} : \text{サファイア}$  レーザーから発振されたパルス幅  $50$  フェムト秒、繰返し周期  $10\ \text{Hz}$ 、波長  $800\ \text{nm}$  の光を使用した。その結果、 $2\ \mu\text{m}$  の層間隔で、直径  $400\ \text{nm}$  の球領域において  $\text{Sm}$  の還元を確認すると共に、 $2\ \mu\text{m}$  間隔で上層と下層のスポットの読取りエラーはなく、X、Y、Z 方向の三次元的に情報が記録できることを確認した。

## 【 0 0 2 2 】

## 実施例 3

また、サンプルとして  $\text{LiYF}_4 : \text{SmF}_3$  単結晶を使用し、実施例 2 と同一の条件で書き込みを実施した。その結果、同様に発光を検出することにより、X、Y、Z 方向の三次元的に情報が記録・読み取りできることを確認した。

## 【 0 0 2 3 】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の三次元光メモリー媒体は、発光イオンを含有した固体媒体に、記録用パルスレーザーの集光焦点位置に対して発光イオン含有固体媒体を三次元的に相対移動させながら、任意の場所にパルスレーザーを照射することで、局所的に周囲の発光イオンとは価数が異なるスポットを形成し、発光イオンの発光波長や発光強度が周囲のマトリックスとは異なる領域を形成させている。この領域は、パルスレーザー光の集光点に応じて発光イオン含有固体媒体の内部で三次元的に形成されるため、高密度記録に利用できる。更に、反射率を信号として検出する光メモリー媒体に比較して発光を信号として検出することで、読み取りコントラストが非常に高く、読取りエラーも少なくなる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明の三次元光メモリーガラス素子の記録方法の一例を示す。

## 【符号の説明】

1 . . . パルスレーザー

2 . . . ビームスプリッター

3 . . . 対物レンズ

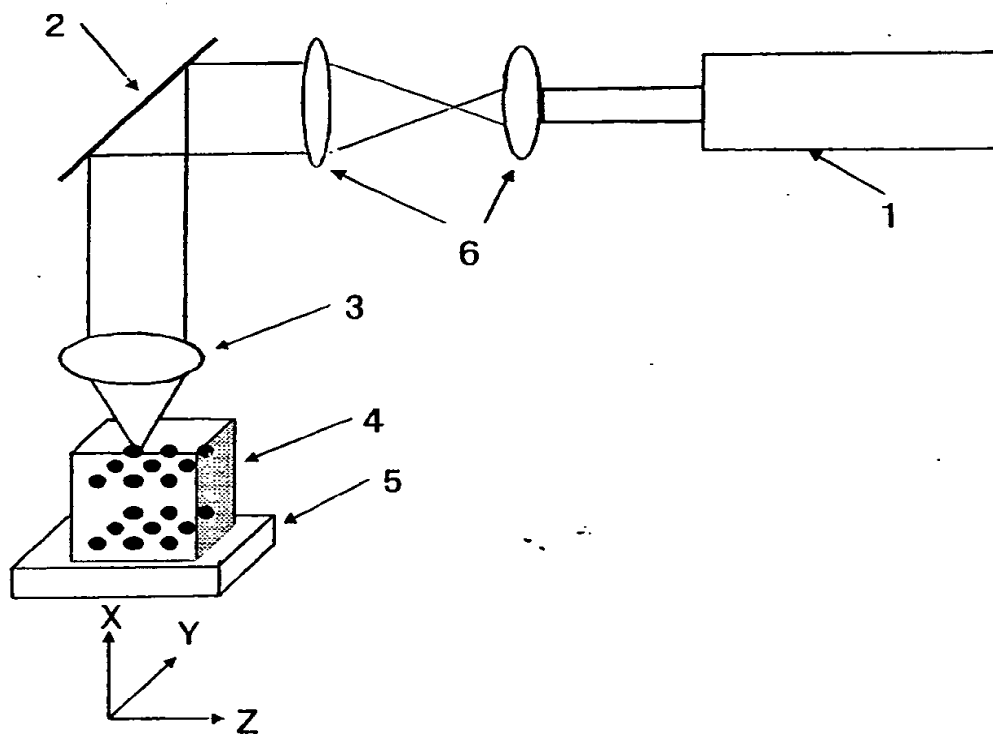
4 . . . サンプル

5 . . . X Y Z ステージ

6 . . . 平凸レンズ

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 大容量の情報の記録や読み込みが可能な三次元光メモリー媒体及びその記録方法を提供する。

【解決手段】 発光イオンを含有した固体媒体に、記録用パルスレーザーの集光焦点位置に対して発光イオン含有固体媒体を三次元的に相対移動させながら、任意の場所にパルスレーザーを照射する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002200]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 山口県宇部市大字沖宇部5253番地  
氏 名 セントラル硝子株式会社